

Verfahren zur Herstellung von Polyolmischungen

Beschreibung

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyolmischungen, wie sie zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden können.

Die Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen ist seit langem bekannt und wurde vielfach beschrieben. Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen werden zumeist Polyole, insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole, eingesetzt. Für viele Anwendungsfälle werden Polyole eingesetzt, die Füllstoffe enthalten. Häufig werden als Füllstoffe Polymerisate aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere Styrol und/oder Acrylnitril, die in-situ im Polyol erzeugt werden, eingesetzt. Derartige Polyole, häufig auch als Polymer-Polyole oder Graft-Polyole bezeichnet, sind ebenfalls allgemein bekannt und beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 „Polyurethane“, 3. Auflage 1993, Carl-Hanser-Verlag München Wien, im Abschnitt 3.3.1.1, näher beschrieben.

20 Die Graft-Polyole werden zumeist bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt. In der Praxis hat es sich bewährt, Graft-Polyole mit einem hohen Gehalt an Polymerisat, im folgenden auch als Füllstoff bezeichnet, herzustellen und dieses dann mit ungefülltem Polyol zu mischen, um so den Gehalt an Füllstoffen den jeweiligen Erfordernissen anzupassen. So kann das Sortiment an Graft-Polyolen verkleinert werden, was zu einer besseren Auslastung der Produktionsanlagen und zu einer Vereinfachung der Lagerhaltung führt. Üblicherweise erfolgt der Einsatz der Graft-Polyole daher im Gemisch mit anderen Polyolen.

30 So ist in PCT/EP03/02576 beschrieben, Graft-Polyole mit einem Gehalt an Feststoffen im Bereich zwischen 30 und 65 Gew.-% zu produzieren und danach durch Mischung mit anderen Polyolen den gewünschten Feststoffgehalt in der Polyolmischung einzustellen. Die Vermischung erfolgt dabei diskontinuierlich, zumeist in Rührkesseln.

35 Zumeist wird diese Mischung der Graft-Polyole mit den anderen Polyolen unmittelbar vor der Herstellung der Polyurethane vorgenommen. Ebenfalls üblich ist es, die einzelnen Polyole getrennt voneinander in die Dosiereinrichtung für die Polyurethan-Herstellung zu dosieren. Dabei hat es sich allerdings gezeigt, dass die so hergestellten Polyurethane eine unzureichende Qualität aufweisen. So haben die Schaumstoffe eine ungleichmäßige, gestörte Schaumstruktur und neigen zur Rissbildung.

40

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Graft-Polyole enthaltenden Polyol-Mischungen zu finden, die zu Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Schaumstoffen mit guter Qualität verarbeitet werden können.

- 5 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass stabile Mischungen von Graft-Polyolen mit anderen Polyolen erhalten und zu Polyurethanen mit guter Qualität, insbesondere zu Polyurethan-Schaumstoffen mit einer gleichmäßigen Schaumstruktur und guten mechanischen Eigenschaften weiterverarbeitet werden können, wenn die Mischung vor der eigentlichen Polyurethan-Herstellung erfolgt und mit einer hohen
- 10 Mischgüte durchgeführt wird.

- Die hohe Mischgüte kann vorzugsweise durch eine kontinuierliche Vermischung, insbesondere unter Verwendung eines statischen Mischers, erfolgen. Bei dieser Ausführungsform kommt es zu einer besonders gründlichen und schonenden Ver-
- 15 mischung.

- Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyolen zu Weiterverarbeitung zu Polyurethanen, enthaltend mindestens ein Graft-Polyol, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Polyole zwischen der
- 20 Herstellung der Polyole und der Herstellung der Polyurethane mittels eines kontinuierlichen Mischverfahrens erfolgt.

- Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von

- 25 a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

- 30 dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) Mischungen aus Polyolen verwendet werden, die mindestens ein Graft-Polyol enthalten, und die Vermischung der Polyole zwischen der Herstellung der Polyole und der Herstellung der Polyurethane erfolgt und mittels
- 35 eines kontinuierlichen Mischverfahrens durchgeführt wird.

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mischungen aus Polyolen und daraus hergestellte Polyurethane. Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanen handelt
- 40 es sich zumeist um Polyurethan-Weichschaumstoffe.

Bei den zur Herstellung der Polyolmischungen eingesetzten Graft-Polyolen kann es sich um Polyetheralkohole oder Polyesteralkohole handeln. Geeignete Graft-Polyetheralkohole sind beispielsweise beschrieben in PCT/EP03/02576. Graft-Polyesteralkohole sind beispielsweise beschrieben in EP 622384.

5

Ihre Herstellung erfolgt, wie bereits ausgeführt, durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren, zumeist Styrol und Acrylnitril, in Polyolen, zumeist als Träger-Polyole bezeichnet. Um die Stabilität der Graft-Polyole zu gewährleisten und ein Absinken der Teilchen zu verhindern, ist es bevorzugt, die Polymerisation im Beisein von Polyolen mit eingebauten ungesättigten Gruppen, häufig als Makromere bezeichnet, durchzuführen, oder Trägerpolyole mit ungesättigten Gruppen einzusetzen.

10

Die Polymere liegen in den Träger-Polyolen üblicherweise in Form von Teilchen vor. Diese haben zumeist einen Durchmesser im Bereich zwischen 0,1 und 4 µm. Teilchen mit größeren Durchmessern würden bei der Weiterverarbeitung der Graft-Polyole zu Problemen führen.

15

Für die Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen geeignete Graft-Polyole haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 10 und 50 mgKOH/g, vorzugsweise zwischen 15 und 45 mgKOH/g. Als Träger-Polyole werden zumeist übliche Weichschaum-Polyetheralkohole eingesetzt. Diese haben zumeist eine Hydroxylzahl im Bereich zwischen 20 und 100 mgKOH/g und werden üblicherweise hergestellt durch Anlagerung von Alkylenoxiden an zwei- und dreifunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Ethylenglykol oder Propylenglykol.

20

Als Alkohole, die mit den Graft-Polyolen gemischt werden können, kommen zumeist die zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen üblichen und bekannten Polyether- und/oder Polyesteralkohole zum Einsatz.

25

Geeignete Polyesteralkohole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalin-dicarbonsäuren, vorzugsweise Adipinsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden.

30

35

40

Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diole, insbesondere Mischungen aus 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Hydroxycapronsäure und Hydroxybenzoesäuren.

5

10

Die Hydroxylzahl der Polyesteralkohole liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 40 und 100 mgKOH/g.

15

20

Die eingesetzten Polyetheralkohole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden oder Alkalialkoholaten als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 3 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2 bzw. 2,3-Butylenoxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen von 10 bis 50 % als Ethylenoxid-Endblock eingesetzt wird (EO-cap), so dass die entstehenden Polyole zu über 70 % primäre OH-Endgruppen aufweisen.

25

30

Als Startermolekül kommen Wasser oder 2- und 3-wertige Alkohole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Glycerin, Trimethylolpropan usw. Die Polyetheralkohole, vorzugsweise Polyoxypropylen-polyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität von 2 bis 3 und Molekulargewichte von 1.000 bis 8.000, vorzugsweise 2.000 bis 7.000.

35

Als Mischapparate können, wie ausgeführt, vorzugsweise statische Mischer eingesetzt werden. Derartige Apparaturen sind dem Fachmann allgemein bekannt. Eine derartige Apparatur zur Mischung von Flüssigkeiten ist beispielsweise in EP 0 097 458 beschrieben.

40

Statische Mischer sind üblicherweise rohrförmige Apparate mit festen Einbauten, die zur Vermischung der Einzelstoffströme über den Rohrquerschnitt dienen. Statische Mischer können in kontinuierlichen Prozessen zur Durchführung verschiedener verfahrenstechnischer Operationen, wie Mischen, Stoffaustausch zwischen zwei Phasen, chemischen Reaktionen oder Wärmeübertragung eingesetzt werden.

Die Homogenisierung der Einsatzstoffe wird durch ein mittels einer Pumpe erzeugtes Druckgefälle bewirkt. Je nach Art der Strömung im statischen Mischer können zwei grundlegende Mischprinzipien unterschieden werden.

- 5 In laminar durchströmten Mischern wird durch Aufteilung und Umlagerung der Strömung der einzelnen Komponenten homogenisiert. Durch eine fortlaufende Verdopplung der Anzahl der Schichten werden die Schichtdicken so weit verkleinert, bis eine vollständige Makro-Vermischung erreicht ist. Die Mikrovermischung durch Diffusionsvorgänge ist abhängig von der Verweilzeit. Für Mischaufgaben mit laminarer
- 10 Strömung werden Wendelmischer oder Kreuzkanalmischer verwendet. Die laminare Strömung ähnelt einer normalen Rohrströmung mit geringen Scherkräften und einer engen Verweilzeitverteilung.

- 15 In turbulent durchströmten Mischern werden gezielt Wirbel erzeugt, um auf diese Art die einzelnen Stoffströme zu homogenisieren. Hierfür sind Kreuzkanalmischer und spezielle Turbulenzmischer geeignet.

- Beide Typen von Mischern können für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

- 20 Die eingesetzten Einbauten bestehen in der Regel aus strömungsteilenden und -umlenkenden, dreidimensionalen geometrischen Körpern, die zu einer Umlagerung, Vermischung und Wiedervereinigung der Einzelkomponenten führen.

- 25 Statische Mischer sind handelsübliche Mischapparate und werden beispielsweise von der Fa. Fluotec Georg AG, Neftenbach, Schweiz für verschiedene Anwendungsbereiche angeboten.

- 30 Durch die Verwendung der oben beschriebenen statischen Mischer ist eine sehr gute Homogenisierung möglich. Die so hergestellten Polyolmischungen sind lagerstabil und können problemlos mit den anderen zur Herstellung der Polyurethane erforderlichen Komponenten, auf die weiter unten näher eingegangen wird, gemischt werden.

- 35 Die erfindungsgemäßen Polyol-Mischungen können mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt werden.

- Als Polyisocyanate werden die üblichen und bekannten (cyclo)aliphatischen und/oder insbesondere aromatischen Polyisocyanate eingesetzt. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Weichschaumstoffe kommen insbesondere Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und/oder Toluylendiisocyanat (TDI) zum Einsatz. Die Polyisocyanate können sowohl in Form der reinen Verbindungen als auch in modifizierter Form, beispielsweise als Uretdione, Isocyanurate, Allophanate oder Biurete, insbesondere je-
- 40

doch in Form von Urethan- und Isocyanatgruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten, sogenannten Isocyanat-Prepolymeren, eingesetzt werden.

5 Zusätzlich zu den Polyolen können auch niedermolekulare Kettenverlängerungsmittel und Vernetzer eingesetzt werden. Diese umfassen niedermolekulare, mehrwertige Alkohole, vorzugsweise Diole und/oder Triole, mit Molekulargewichten kleiner als 400 Da, bevorzugt von 60 bis 300 Da, besonders bevorzugt von 60 bis 200 Da. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole, wie z.B. Alkandiole mit 2 bis 14, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen
10 und/oder Dialkylenglykole mit 4 bis 8, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerithryt und/oder Diamine, wie Ethylendiamin, und/oder Aminoalkohole, wie Ethanolamin.

15 Die Herstellung der Polyurethan-Weichschaumstoffe wird üblicherweise in Anwesenheit von Katalysatoren, Treibmitteln sowie üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen durchgeführt.

20 Als Treibmittel für das erfindungsgemäße Verfahren wird meist Wasser, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert, eingesetzt. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden, betragen, abhängig von der angestrebten Dichte der Schaumstoffe, 0,1 bis 8 Gewichtsteile, vorzugsweise 1,5 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

25 Im Gemisch mit Wasser können gegebenenfalls auch sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel eingesetzt werden. Dies sind Flüssigkeiten, welche gegenüber den Rezepturbestandteilen inert sind und Siedepunkte unter 100°C, vorzugsweise unter 50°C, insbesondere zwischen -50°C und 30°C bei Atmosphärendruck aufweisen, so daß sie unter dem Einfluss der exothermen Polyadditionsreaktion verdampfen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendbarer Flüssigkeiten sind Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, n- und iso-Butan und Propan, Ether, wie Dimethylether und Diethylether, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, Ethylacetat und vorzugsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluorethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan.
30 Auch Gemische dieser niedrigsiedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

40 Die neben Wasser erforderliche Menge an physikalisch wirkenden Treibmitteln kann in Abhängigkeit von der gewünschten Schaumstoffdichte auf einfache Weise ermittelt werden und beträgt ungefähr 0 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 0 bis

20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

Zur Beschleunigung der Umsetzung zwischen den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen und Wasser mit den Polyisocyanaten werden der Reaktionsmischung übliche Polyurethankatalysatoren einverleibt. Vorzugsweise verwendet werden basische Polyurethankatalysatoren, beispielsweise tertiäre Amine, wie Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylamino-propyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, Dimethylpiperazin, Pyridin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azobicyclo-(3,3,0)-octan, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N',N''-Tris-(dialkylaminoalkyl)-hexahydrotriazin und insbesondere Triethylendiamin. Geeignet sind jedoch auch Metallsalze, wie Eisen-(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zinndiethylhexoat und Dibutylzinndilaurat sowie insbesondere Mischungen aus tertiären Aminen und organischen Zinnsalzen. Eingesetzt werden zweckmäßigerweise 0,1 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Katalysator auf Basis tertiärer Amine und/oder 0,01 bis 0,5 Gew. %, vorzugsweise 0,05 bis 0,25 Gew.-% Metallsalze, bezogen auf das Gewicht an Polyhydroxylverbindungen.

Der Reaktionsmischung können auch noch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Stabilisatoren, Hydrolysensschutzmittel, Porenregler, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, oberflächenaktive Stoffe und Flammenschutzmittel.

In Betracht kommen beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Schaumstoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Rizinusöl- bzw. Rizinolsäureester, die in Mengen von 0,2 bis 8, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen Polyhydroxylverbindungen angewandt werden.

Als Flammenschutzmittel sind beispielsweise Phosphor- und/oder Halogenatome enthaltende Verbindungen, wie z.B. Trikresylphosphat, Tris-2-chlorethylphosphat, Tris-chlor-propylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat geeignet.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel, beispielsweise Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumphosphat und Calciumsulfat, oder Melamin zum Flammfestmachen der Polyurethanschaumstoffe verwendet werden.

Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, 5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile der genannten Flammenschutzmittel pro 100 Gewichtsteile Polyhydroxylverbindung zu verwenden.

- 5 Weitere Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe finden sich beispielsweise im Kunst-stoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993.

- 10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen Polyisocyanate a) mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen im Beisein der genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe zur Reaktion gebracht. Hierbei werden die erfindungsgemäße Polyol-Mischung sowie die genannten Treibmittel, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffe häufig vor der Umsetzung zu einer sogenannten Polyolkomponente vereinigt und diese mit der
- 15 Isocyanatkomponente zusammengebracht. Die Herstellung der Polyolkomponente kann ebenfalls kontinuierlich mittels statischem Mischer erfolgen.

- Die Erfindung ermöglicht die einfache Herstellung von Polyolmischungen aus Graft-Polyolen. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolmischungen hergestellten Polyurethane haben eine bessere Zellstruktur als solche, bei denen die Mischung auf andere Weise erfolgte.
- 20

Die Erfindung soll an den nachstehenden Beispielen näher beschrieben werden.

- 25 Es wurde jeweils ein Polyurethan-Weichschaumstoff mit einer Rohdichte von 30 kg/m³ hergestellt.

Beispiel 1

- 30 27 Gewichtsteile eines Graftpolyols mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% und einer Hydroxylzahl von 27,3 mgKOH/g, hergestellt durch in-situ Polymerisation von Acrylnitril und Styrol im Gewichtsverhältnis 2:1 in einem Polyetheralkohol mit einer Hydroxylzahl von 46 mgKOH/g, hergestellt durch Anlagerung von Propylenoxid und Ethylenoxid an Glycerin, wurden mit 73 Gewichtsteilen eines Polyetheralkohols mittels eines
- 35 statischen Mixers des Typs Fluitec CSE-X[®] gemischt. Die Mischung hatte einen Feststoffgehalt von 10 Gew.-%.

- Diese Mischung wurde mit 3,5 Gew.-Teilen Wasser, 1,1 Gew.-Teilen Schaumstabilisator Tegostab[®] BF 2370, 0,2 Gew.-Teilen Aminkatalysator Lupragen[®] N201/N206
- 40 im Gewichtsverhältnis 3:1 und 0,18 Gew.-Teilen Zinnoktoat vermischt.

Diese Mischung wurde bei einem Index von 110 mit Toluylendiisocyanat 20/80 in einer Laboranlage verschäumt.

5 Das Verschäumverhalten und die mechanischen Werte des Schaums sind in Tabelle 1 festgehalten.

Vergleichsbeispiel 1

10 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, nur wurden die Polyetheralkohole getrennt dem Mischkopf zudosiert.

Das Verschäumverhalten und die mechanischen Werte des Schaums sind in Tabelle 1 festgehalten.

15 Beispiel 2

20 Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, nur wurden 36 Gew.-Teile des Graftpolyols und 64 Gew.-Teile des Polyetheralkohols eingesetzt. Die Polyolmischung hatte einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-%.

Das Verschäumverhalten und die mechanischen Werte des Schaums sind in Tabelle 1 festgehalten.

Vergleichsbeispiel 2

25 Es wurde verfahren wie in Beispiel 2, nur wurden die Polyetheralkohole getrennt dem Mischkopf zudosiert.

30 Das Verschäumverhalten und die mechanischen Werte des Schaums sind in Tabelle 1 festgehalten.

Tabelle 1

Beispiel		1	V1	2	V2
Zellöffnungsverhalten		o. k.	kräftig	o. k.	sehr kräftig
Absetzen	%	1,0	1,5	1,0	2,5
Optische Beurteilung des Schaumstoffes		gleichmäßig feine Zell- struktur	ungleich- mässig feinporig	gleichmäßig feine Zell- struktur	Zellstruktur- störungen, kleine Risse
Prüfergebnisse					
Rohdichte	kg/m ³	27,4	27,2	28,3	27,6
Eindruckhärte B					
bei 25 % Stauchung	N	187	189	203	238
bei 40 % Stauchung	N	260	261	291	328
bei 65 % Stauchung	N	504	508	563	654
Stauchhärte bei 40 % Stauchung	kPa	4,5	4,5	5,2	5,6
Zugfestigkeit	kPa	143	121	145	122
Bruchdehnung	%	185	177	170	138
Druckverformungsrest	%	2,5	1,8	2,5	1,4
Rückprallelastizität	%	49,7	49,2	47,7	47,3
Luftdurchlässigkeit	mmWS	5	12	7	22

V – Vergleichsbeispiel

5

Die Tabelle zeigt, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffe bessere Verarbeitungseigenschaften und bessere mechanische Eigenschaften aufweisen als solche, die nach konventionellen Verfahren hergestellt wurden.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Polyolen zur Weiterverarbeitung zu Polyurethanen, enthaltend mindestens ein Graft-Polyol, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Polyole zwischen der Herstellung der Polyole und der Herstellung der Polyurethane mittels eines kontinuierlichen Mischverfahrens erfolgt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das kontinuierliche Mischverfahren mit einem statischen Mischer durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graft-Polyole Graft-Polyetheralkohole sind.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Graft-Polyole Graft-Polyesteralkohole sind.
- 20 5. Mischungen aus Polyolen zur Weiterverarbeitung zu Polyurethanen, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von
- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,
- 30 dadurch gekennzeichnet, dass, als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) Mischungen aus Polyolen verwendet werden, die mindestens ein Graft-Polyol enthalten, und die Vermischung der Polyole zwischen der Herstellung der Polyole und der Herstellung der Polyurethane erfolgt und mittels eines kontinuierlichen Mischverfahrens durchgeführt wird.
- 35 7. Polyurethane, herstellbar nach Anspruch 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/010722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/40 C08G18/63

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 149 236 A (BAYER AG) 24 July 1985 (1985-07-24) page 5, line 27 - page 6, line 7; claim 1	1-7
X	EP 0 353 061 A (PMC INC) 31 January 1990 (1990-01-31) page 10, lines 40-43, 61, 62; examples 18B-G	1-7
X	US 5 730 909 A (SMIECINSKI THEODORE M ET AL) 24 March 1998 (1998-03-24) examples 1-4	1-7
X	WO 03/078496 A (BASF AG ; HOPPE ANDREAS (DE); WENZEL MARION (DE); ZASCHKE BERND (DE);) 25 September 2003 (2003-09-25) cited in the application page 29, lines 17-31	1, 3-7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2004

Date of mailing of the international search report

27/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010722

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 097 458 A (JISKOOT AUTOCONTROL) 4 January 1984 (1984-01-04) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010722

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0149236	A	24-07-1985	DE 3347573 A1	11-07-1985
			AU 570755 B2	24-03-1988
			AU 3690384 A	04-07-1985
			CA 1238450 A1	21-06-1988
			DE 3472794 D1	25-08-1988
			EP 0149236 A2	24-07-1985
			JP 60158275 A	19-08-1985
			US 4608214 A	26-08-1986
EP 0353061	A	31-01-1990	US 4906672 A	06-03-1990
			AT 128999 T	15-10-1995
			CA 1338452 C	09-07-1996
			DE 68924504 D1	16-11-1995
			DE 68924504 T2	30-05-1996
			EP 0353061 A2	31-01-1990
			JP 2086632 A	27-03-1990
US 5730909	A	24-03-1998	CA 2216017 A1	26-05-1998
WO 03078496	A	25-09-2003	WO 03078496 A1	25-09-2003
EP 0097458	A	04-01-1984	GB 2121695 A	04-01-1984
			EP 0097458 A2	04-01-1984
			US 4488570 A	18-12-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010722

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/40 C08G18/63

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 149 236 A (BAYER AG) 24. Juli 1985 (1985-07-24) Seite 5, Zeile 27 - Seite 6, Zeile 7; Anspruch 1	1-7
X	EP 0 353 061 A (PMC INC) 31. Januar 1990 (1990-01-31) Seite 10, Zeilen 40-43, 61, 62; Beispiele 18B-G	1-7
X	US 5 730 909 A (SMIECINSKI THEODORE M ET AL) 24. März 1998 (1998-03-24) Beispiele 1-4	1-7
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/078496 A (BASF AG ; HOPPE ANDREAS (DE); WENZEL MARION (DE); ZASCHKE BERND (DE);) 25. September 2003 (2003-09-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 29, Zeilen 17-31 -----	1,3-7
A	EP 0 097 458 A (JISKOOT AUTOCONTROL) 4. Januar 1984 (1984-01-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0149236	A	24-07-1985	DE 3347573 A1	11-07-1985
			AU 570755 B2	24-03-1988
			AU 3690384 A	04-07-1985
			CA 1238450 A1	21-06-1988
			DE 3472794 D1	25-08-1988
			EP 0149236 A2	24-07-1985
			JP 60158275 A	19-08-1985
			US 4608214 A	26-08-1986
EP 0353061	A	31-01-1990	US 4906672 A	06-03-1990
			AT 128999 T	15-10-1995
			CA 1338452 C	09-07-1996
			DE 68924504 D1	16-11-1995
			DE 68924504 T2	30-05-1996
			EP 0353061 A2	31-01-1990
			JP 2086632 A	27-03-1990
US 5730909	A	24-03-1998	CA 2216017 A1	26-05-1998
WO 03078496	A	25-09-2003	WO 03078496 A1	25-09-2003
EP 0097458	A	04-01-1984	GB 2121695 A	04-01-1984
			EP 0097458 A2	04-01-1984
			US 4488570 A	18-12-1984